



# Inhomogeneous Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells

著者	砂原 賢二
内容記述	この博士論文は内容の要約のみ公表しています
発行年	2014
その他のタイトル	色素増感太陽電池における不均一な電子移動ダイナミクス
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2013
報告番号	12102甲第6805号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/00123280">http://hdl.handle.net/2241/00123280</a>

専攻名 化学  
 学籍番号 201130085  
 学生氏名 砂原 賢二  
 学位名 博士 (理学)  
 指導教員 新井 達郎

博士論文題目 Inhomogeneous Electron Transfer Dynamics in Dye-Sensitized Solar Cells  
 (色素増感太陽電池における不均一な電子移動ダイナミクス)

## 論文目次

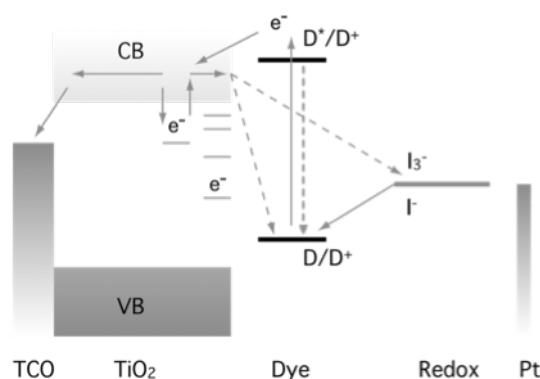
- Chapter 1. Introduction
- Chapter 2. Experiments
- Chapter 3. The Model of Inhomogeneous Electron Transfer Dynamics
- Chapter 4. Coexistence of Femtosecond-Electron-Injecting Dyes and Non-Electron-Injecting Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells: Limits of the Efficiency by Inhomogeneity
- Chapter 5. The Origin of Inhomogeneous Electron Injection Dynamics in Dye-Sensitized  $\text{TiO}_2$  Solar Cells
- Chapter 6. Existence of Energy Migration amongst Dye Molecules Adsorbed on Nano-Porous  $\text{TiO}_2$  Electrode Competing with the Electron Injection
- Chapter 7. Evaluation of the Electronic Coupling Effect of the Electron Injection Dynamics for Porphyrin Sensitized  $\text{SnO}_2$
- Chapter 8. Conclusion

## 第1章 序論

色素増感太陽電池(Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC)は実用が期待される次世代太陽電池の一つである。その構造は導電性ガラス/ナノ多孔質半導体電極/増感色素/電解液/対極からなり, 各界面での電子移動反応により光電変換が実現される(**Scheme 1**)。そのため, 電子移動過程の詳細な解明が高性能化, 高機能化への重要な課題である。

界面電子移動反応の中でも, 励起状態の色素から半導体電極への電子移動反応である電子注入過程は, 光電変換の初期過程としてデバイス性能に大きく影響する。従来, 電子注入過程のダイナミクスは超高速分光等の手法により, 様々な増感色素, 半導体等における反応について盛んに研究されてきた。その反応ダイナミクスは非単一指数関数的であり, 電子注入過程は色素/半導体間の不均一な相互作用に由来する反応であることが知られている。

このような不均一性は, 反応ダイナミクスを, 例えば増感色素の分子構造や半導体の物性といった観点から物理化学的に理解するための障害となっている。そのため, 電子注入ダイナミクスの物理化学的な理解, および制御が実現しているとは言い難く, それは応用分野であるデバイス面にも



**Scheme 1.** Schematic representation of dye-sensitized solar cell.

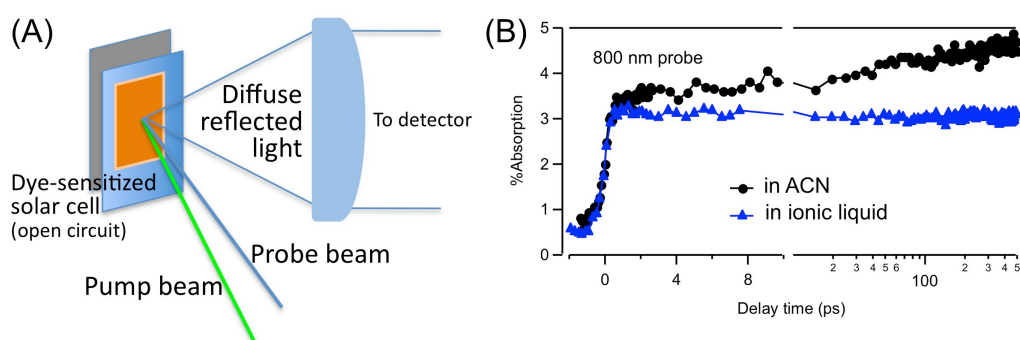
反映されている。つまり、現実のデバイス性能におけるダイナミクス、および不均一性の寄与については不明な点が多く、これはデバイスの高性能化を目指す上で、当該分野の重要な課題である。

そこで本研究では、電子注入過程のダイナミクスにおける不均一性の解明に向けた取り組みを行った。特に、定量的な電子移動ダイナミクスの評価を、フェムト秒からナノ秒という幅広い時間領域において実現し、全ダイナミクスの詳細な評価を可能にした。また不均一性を考慮した電子移動反応モデルの提案を行い、実験結果と比較することで不均一性の解明を試みた。さらに異なる増感色素、半導体、電解液といった諸条件が電子移動ダイナミクス、さらには速度の分布へと及ぼす影響を検討し、界面における電子移動反応の不均一性およびダイナミクスの詳細な理解を試みた。

## 第2章 実験手法

本研究で利用した時間分解分光システム、太陽電池デバイス評価システム、および測定サンプル作製法について詳細を示した。分光システムは本研究のため既存のものに改良を加えた。特に拡散反射フェムト秒過渡吸収分光によって、動作環境における DSSC 中における電子移動反応ダイナミクスの評価、および光散乱性の多孔質膜における電子移動ダイナミクスの評価を実現した。

**Figure 1A** に用いた拡散反射フェムト秒過渡吸収分光の模式図を示す。通常の透過型過渡吸収分光との大きな違いは、観測光(Probe)をサンプル表面に集光し、その拡散反射光をレンズによって捕集、測定する点である。得られた拡散反射光の強度変化から過渡吸収を測定する。その場合の過渡吸収強度は  $1-(R/R_0) \times 100$  で表され、このとき  $R$  および  $R_0$  は、それぞれ励起光の有無における拡散反射光強度である。



**Figure 1.** (A) Schematic illustration of the diffuse reflectance transient absorption spectroscopy, (B) the electron transfer dynamics at 800 nm for DSSC with ACN and ionic liquid.

実際の動作環境における電子移動ダイナミクスを **Figure 1B** に示す。今回、例として電解液にアセトニトリル、およびイオン液体をそれぞれ用いた2種類のデバイスについて、励起波長 532 nm および観測波長 800 nm における測定を行った。この観測波長では、電子移動により生じる酸化色

素の吸収を観測している。そのため、電子移動ダイナミクスを直接評価出来る。その結果、イオン液体を用いた場合の低い過渡吸収強度が明らかとなった。これはイオン液体を用いた DSSC の低い電子注入効率を意味する。実際のデバイス性能との比較を行ったところ、このイオン液体を用いた DSSC における低い電子注入効率がデバイス性能の律速であることが明らかとなった。以上から、このような拡散反射フェムト秒過渡吸収分光を用いることにより、従来の手法では評価出来なかった、デバイスあるいは光散乱膜における電子移動ダイナミクスの評価を実現した。特に、動作環境におけるデバイスの直接評価は、デバイス性能における問題点を素過程の観点から明らかにすることができると期待される。

### 第3章 不均一な電子移動ダイナミクスの反応モデル

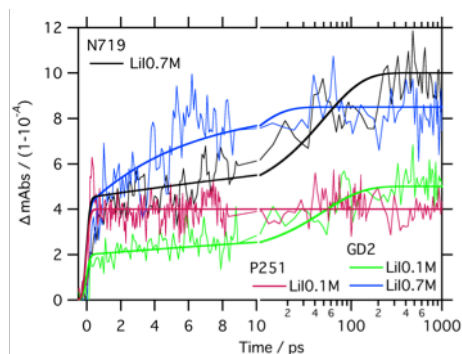
本章では、不均一な反応ダイナミクスのモデル化を検討した。特に、ドナーのエネルギーレベルの不均一性、アクセプターのエネルギーレベルの不均一性、電子カップリングの不均一性をそれぞれ非断熱系の電子移動反応における反応速度式に導入し、モデル化を試みた。本研究では実際のモデルの適用例として、特に  $\text{TiO}_2$  上における実験結果との比較、不均一性の議論については第5章、および  $\text{SnO}_2$  上における電子移動反応について第7章で検討を行った。

### 第4章 色素増感太陽電池における高速な電子注入色素と非電子注入色素の共存

：不均一性による変換効率の限界

本章では、デバイス環境における分光測定と電気化学計測によるデバイス評価を組み合わせることで、電子移動ダイナミクスの定量評価を可能にした。それにより、特にポルフィリンを増感色素とした DSSC について、素過程の問題点を明らかにした。

**Figure 2** に、Ru 錯体色素(N719), ポルフィリン色素(GD2, P251)を用いた色素増感電極について、励起波長 532 nm, 観測波長 3440 nm で測定した過渡吸収の時間発展を示す。この観測波長では、電子注入により生成する電子の吸収を観測しているため、異なる色素からの電子注入過程を直接比較できる。Ru 錯体である N719 は、 $<250$  fs の高速な電子注入過程と、 $\sim 50$  ps の遅い電子注入過程を示した。また、この場合の光電流生成効率が $\sim 100\%$ であることが知られており、1 ns での過渡吸収強度が 100%の電子注入効率である。この実験結果と比較することで他の色素についても



**Figure 3.** TA kinetics probed at 3440 nm for N719, GD2 and P251 on  $\text{TiO}_2$  with the acetonitrile electrolytes including LiI 0.7M and  $\text{I}_2$  0.05M (denoted as LiI0.7M), and LiI 0.1 M, DMPImI 0.6 M, tBP 0.5 M, and  $\text{I}_2$  0.05 M (denoted as LiI0.1M).

定量的に電子注入過程のダイナミクスを議論することができる。GD2 を用いた場合、同じ電解液条件では N719 よりも速い電子注入速度(<250 fs と ~6 ps)である一方、電子注入効率は~80%であった。P251 については、同様に速い電子注入(<250 fs)が観測されたにも関わらず、電子注入効率は~40%であった。電子注入速度が十分に速くても電子注入効率が低く、観測される反応速度と反応効率に単純な相関が無かった。この結果は、電子注入効率が色素/半導体間の相互作用の不均一性に支配されていることを示唆する。また、これら過渡吸収から見積もった電子注入効率は、別途見積もった光電流生成効率とよく一致した。つまり、不均一な相互作用による非注入色素の存在が、デバイス性能向上における重要な障害だとわかった。

## 第5章 色素増感 TiO<sub>2</sub>における不均一な電子移動ダイナミクスの原因

本章では、色素増感 TiO<sub>2</sub>における不均一な電子移動ダイナミクスの原因の検討を行った。電子移動ダイナミクスをフェムト秒からナノ秒までの幅広い時間領域で定量的に観測することで、ダイナミクス全体における反応速度の分布を評価可能にした。さらに、半導体電極中の電子密度依存性、電解液中の Li<sup>+</sup>濃度の変化、Ru 錯体とポルフィリンの違いについて、ダイナミクスへの影響を評価した。得られた実験結果を第3章において提案したモデルによる計算結果と比較することで、反応モデルの妥当性および不均一性の原因について検討した。

## 第6章 多孔質 TiO<sub>2</sub>電極上に吸着した色素分子における電子注入と競争する色素間エネルギー移動反応の存在

色素増感電極では色素分子が密に吸着しているため、光励起された色素から隣接する色素への光誘起エネルギー移動反応が起こることが報告されている。しかしこれまで、ピコ秒からナノ秒の時間領域における反応ダイナミクスについて詳細に検討されてこなかった。そのため、そのような分子間のエネルギー移動反応の存在が電子移動反応、および光電変換機能に対してどのように影響するかはわかっていなかった。そこで本章では、多孔質膜上に吸着させた色素分子間におけるエネルギー移動反応について、時間分解分光測定による反応ダイナミクスの検討を行い、電子移動反応への影響を明らかにし、色素／半導体界面における光反応のより詳細な解明を試みた。

## 第7章 ポルフィリン増感 SnO<sub>2</sub>電極における電子注入ダイナミクスへの電子カップリングの影響

SnO<sub>2</sub>電極は TiO<sub>2</sub>に加えて低い  $E_{CB}$  と小さい伝導帯中の状態密度をもつため、電子移動速度が遅

くなる。そのため、ドナーのエネルギー分布の影響は小さくなると予想され、TiO<sub>2</sub>の場合と比べてより容易に色素間の比較が出来ると期待される。そこで本章では、ポルフィリン増感 SnO<sub>2</sub> 電極における電子注入ダイナミクスの評価を行い、ポルフィリン色素間の比較を行った。また観測されたダイナミクスと反応モデルとの比較を行い、不均一性について検討を行った。

## 第8章 総括

DSSC における色素/半導体界面での電子移動反応におけるダイナミクスの不均一性について、時間分解分光、電気化学計測を用いて定量的かつ幅広い時間領域における評価を実現した。さらに新たに導入した不均一な電子移動ダイナミクスの反応モデルによる実験結果の解析により、ダイナミクスの不均一性の検討を行った結果、本研究において提案した反応モデルによって、実験結果を再現することができた。さらに分子間のエネルギー移動反応の存在の有無、および電子移動反応への影響を明らかにした。

本研究において用いた反応モデルによって、DSSC における色素/半導体間の電子移動反応の実験結果を説明できたことは、不均一性の原因の一端を明らかにすると同時に、実験操作と素過程における物理量の変化を結びつける。本研究の成果は、素過程と応用分野を結びつける役割を担うことができるとともに、今後の DSSC の応用分野での発展のみならず、該当する界面電子移動反応を利用するシステムにおいても、さらなる素過程の理解の助けになると期待される。

## List of Publications

- 1) K. Sunahara, A. Furube, R. Katoh, S. Mori, M. J. Griffith, G. G. Wallace, P. Wagner, D. L. Officer and A. J. Attila  
*J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 22084-22088.
- 2) A. Furube, Z. Wang, K. Sunahara, K. Hara, R. Katoh and M. Tachiya.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6614-6645.

## References

- 3) M. J. Griffith, K. Sunahara, P. Wagner, K. Wagner, G. G. Wallace, D. L. Officer, A. Furube, R. Katoh, S. Mori and A. J. Mozer  
*Chem. Commun.* **2012**, 48, 4145-4162. (Feature article)
- 4) M. J. Griffith, K. Sunahara, A. Furube, A. J. Mozer, D. L. Officer, P. Wagner, G. G. Wallace, and S. Mori  
*J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 11885-11898.
- 5) X. Zhang, J. Ogawa, K. Sunahara, Y. Cui, Y. Uemura, T. Miyasaka, A. Furube, N. Koumura, K. Hara and S. Mori  
*J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 2024-2031.